

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12561

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
 C 0 9 K 3/14  
 B 2 4 B 37/00  
 H 0 1 L 21/304

識別記号  
 5 5 0  
 6 2 2

F I  
 C 0 9 K 3/14  
 B 2 4 B 37/00  
 H 0 1 L 21/304

5 5 0 D  
 H  
 6 2 2 B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-116556

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-111034

(32) 優先日 平 9 (1997) 4月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72) 発明者 相原 良平

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(72) 発明者 遠藤 一明

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(72) 発明者 次田 克幸

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 有我 軍一郎

(54) 【発明の名称】 半導体用研磨剤および半導体用研磨剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体ウエハー研磨後の絶縁膜表面の傷を少なくし、残存するNa等の量を減少させ、長期保存しても微生物の増殖がない半導体用研磨剤を提供する。

【解決手段】 重量平均粒径が0.1~0.35 $\mu$ mで、結晶子径が150~600 $\text{\AA}$ である酸化セリウム粒子を含む半導体用研磨剤。酸化セリウム粒子は高純度炭酸セリウムを湿式粉碎し、乾燥し、焼成して製造し、Naの含有量は10ppm以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重量平均粒径が0.1～0.35 $\mu\text{m}$ であり、結晶子径が150～600Åである酸化セリウム粒子を含むことを特徴とする半導体用研磨剤。

【請求項2】酸化セリウム粒子の比表面積が9～55 $\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1記載の半導体用研磨剤。

【請求項3】酸化セリウム粒子中の不純物ナトリウムの含有量が10ppm以下である請求項1又は2記載の半導体用研磨剤。

【請求項4】重量平均粒径が0.1～0.35 $\mu\text{m}$ であり、結晶子径が150～600Åである酸化セリウム粒子を、濃度0.1～20重量%になるように水に懸濁させた懸濁液からなる半導体用研磨剤。

【請求項5】酸化セリウム粒子の比表面積が9～55 $\text{m}^2/\text{g}$ である請求項4記載の半導体用研磨剤。

【請求項6】酸化セリウム粒子中の不純物ナトリウムの含有量が10ppm以下である請求項4又は5記載の半導体用研磨剤。

【請求項7】懸濁液が滅菌するように処理された請求項4、5または6記載の半導体用研磨剤。

【請求項8】半導体基板上に形成された絶縁膜の少なくとも一部を研磨して取り除くために使用される請求項1～7記載のいずれかの半導体用研磨剤。

【請求項9】炭酸セリウムを湿式粉碎し、乾燥し、次いで600～800℃にて焼成する請求項1～8記載のいずれかの半導体用研磨剤の製造方法。

【請求項10】湿式粉碎が、非水溶媒中で行われる請求項9記載の半導体用研磨剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化セリウム粉末およびその水性懸濁液から構成される半導体用研磨剤および半導体用研磨剤の製造方法に関し、より詳しくは、半導体デバイス加工工程における酸化シリコン層間絶縁膜等の研磨に適した半導体用研磨剤および半導体用研磨剤の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体デバイス製造工程において、酸化シリコン層間絶縁膜等を研磨し、平坦化するために、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 技術が用いられ、コロイダルシリカが一般的に用いられている (Journal of Electrochemical Society, 1778-1784, 138 (1991))。通常、コロイダルシリカは、粒径が数十nmのシリカ粒子が水に懸濁された状態で使用されるが、安定に分散させるための水素イオン濃度の調整と、研磨速度の増大という目的のために、KOHやNaOHが添加されている。

【0003】しかしながら、このようなアルカリ金属を含む研磨剤を用いてシリコン酸化膜等を研磨すると、研

磨剤中のアルカリ金属がシリコン酸化膜中に拡散し、MOSデバイスにおいては、しきい値電圧を変動させるなどデバイスの信頼性を著しく低下させてしまうという問題があった。また、アンモニアやアミンで水素イオン濃度を調整し、コロイダルシリカ粒子懸濁液中のアルカリ金属を低下または全く含まない研磨剤もあるが、分散が安定せず、シリコン酸化膜等の研磨速度は著しく遅く、実用的でないという問題があった。

【0004】これらの問題を解決するため、研磨剤として酸化セリウムなどが提案されているが、酸化セリウムは研磨速度が大きいものの、研磨後の絶縁膜表面の傷の発生や絶縁膜中に残存するアルカリ金属の量の点で、実用には問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、半導体デバイスの製造工程等で酸化セリウムを研磨剤として用いる場合、研磨後の半導体ウエハーの絶縁膜表面に傷がつきにくく、研磨速度が低下しない酸化セリウムが望まれている。本発明の目的は、研磨された半導体ウエハーの絶縁膜表面の傷が少ない酸化セリウム系半導体用研磨剤を提供することである。また、本発明の別の目的は、研磨された半導体ウエハーの絶縁膜に残存するナトリウムなどのアルカリ金属の量が少ない酸化セリウム系半導体用研磨剤を提供することである。

【0006】また、酸化セリウム粉末は、研磨工程では水に懸濁させて水性懸濁液として使用されるのが一般的であるが、本発明者の研究によると、この懸濁液中に微生物、特にシェードモナス属細菌が存在する場合、研磨後の表面から除去することが困難であり、菌の死骸が配線間を短絡させたりして故障の原因となることが判明した。これは、半導体回路の高密度化に伴い、線幅および線間隔はますます狭くなり、研磨後の表面にわずかな残留物もないことが要求されるようになり、特に重要になってきている。対策として、酸化セリウム粉末を水に懸濁させる場合、使用する水を予め滅菌処理し、かつ菌の死骸をフィルターで除去した水性懸濁液を研磨剤として使用することも考えられるが、このように滅菌処理した水を使用しても、懸濁液を長期間保存しておくくと菌が増殖し、不具合が生じるという問題があることが判明した。かくして本発明の別の目的は、長期に保存しても微生物の増殖がない、半導体ウエハーの絶縁膜の研磨に用いることが可能な酸化セリウムの水性懸濁液からなる半導体用研磨剤を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、重量平均粒径が0.1～0.35 $\mu\text{m}$ であり、結晶子径が150～600Åである酸化セリウム粒子を含むことを特徴とする半導体用研磨剤である。請求項2記載の発明は、請求項1記載の研磨剤において、酸化セリウム粒子の比表面積が9～55 $\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とす

るものである。

【0008】請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の研磨剤において、酸化セリウム粒子中の不純物ナトリウムの含有量が10ppm以下であることを特徴とするものである。

【0009】請求項4記載の発明は、重量平均粒径が0.1~0.35 $\mu$ mであり、結晶子径が150~600Åである酸化セリウム粒子を濃度が0.1~20重量%になるよう水に懸濁させたことを特徴とするものである。請求項5記載の発明は、請求項4記載の研磨剤において、酸化セリウム粒子の比表面積が9~55m<sup>2</sup>/gであることを特徴とするものである。

【0010】請求項6記載の発明は、請求項4又は5記載の研磨剤において、酸化セリウム粒子中の不純物ナトリウムの含有量が10ppm以下であることを特徴とするものである。請求項7記載の発明は、請求項4、5または6記載の研磨剤において、水に懸濁させた液を滅菌するように処理したことを特徴とするものである。

【0011】請求項8記載の発明は、請求項1~7記載のいずれかの研磨剤が、半導体基板上に形成された絶縁膜の少なくとも一部を研磨して取り除くために使用されることを特徴とするものである。請求項9記載の発明は、請求項1~8記載のいずれかの発明において、炭酸セリウムを湿式粉碎し、乾燥し、次いで600~800℃にて焼成して得られることを特徴とするものである。

【0012】請求項10記載の発明は、請求項9の発明において、湿式粉碎が非水溶媒中で行なわれることを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る半導体研磨用酸化セリウム粉末およびその水性懸濁液、並びに本発明に係る半導体用研磨剤の製造方法について詳述する。半導体デバイス等の製造工程で研磨を行う際に、研磨後の絶縁膜表面に傷が付く原因としては、研磨装置、研磨圧、回転数、研磨剤濃度および研磨剤スラリー供給量等の研磨条件、平均粒径および最大粒径等の研磨剤粒子径、研磨剤粒子の硬さ、パッド等種々の要因があげられる。酸化セリウム研磨剤は、研磨速度はコロイダルシリカ等に較べて大きい、研磨後の表面に傷がつきやすいという問題がある。傷を減少させるためには、酸化セリウム粒子径を小さくすることが考えられるが、本発明者の研究によると傷の発生を防止するためには、粒子径を制御するだけでは達成できず、同時に酸化セリウム粒子の結晶子径を制御することが必須であることが見い出された。

【0014】本発明の研磨剤を構成する酸化セリウムの粒子としては、重量平均粒径が0.1~0.35 $\mu$ m、好ましくは、0.2~0.3 $\mu$ mであり、かつ結晶子径が150~600Å、好ましくは300~500Åが適切である。粒子径又は結晶子径が、上記範囲より大きい

場合には、研磨後の半導体デバイス絶縁膜表面に傷がつきやすい。一方、上記範囲より小さい粒子径又は結晶子径は、研磨速度が小さくなるので不適当である。酸化セリウム粒子の比表面積は、結晶子径とはほぼ関係する。本発明の場合、比表面積(BET法による)は、9m<sup>2</sup>/g~55m<sup>2</sup>/gが好ましく、特に15m<sup>2</sup>/g~30m<sup>2</sup>/gが好ましい。

【0015】本発明において、重量平均粒径は、質量基準で粒度分布をもとめ、全質量を100%として累積カーブをもとめたとき、その累積カーブのが50%となる点の粒径である。質量基準累積50%径ともいう。(たとえば、化学工学便覧「改訂5版」(化学工業協会編)p220~221に記載)。粒径の測定は、水等の媒体に超音波処理等で分散させ、粒度分布測定する。

【0016】また、結晶子径はX線回折からもとめられる結晶粒の大きさを表わし、Sherrerの式により算出された値である。(たとえば、B.D.CULLITY(松村訳)「X線回折要論」(株)アグネ発行)。

【0017】一方、研磨後の絶縁膜に関しては、傷の有無の他にNa、Kなどのアルカリ金属残存量の減少も要求される。本発明の研磨剤の場合、酸化セリウム粒子中に含有されるナトリウムの含有量を10ppm以下、好ましくは7ppm以下、特に好ましくは5ppm以下に制御した場合に研磨後の絶縁膜に含有されるアルカリ金属量の問題が著しく小さくなる。

【0018】上述の酸化セリウム粉末は、含有量が0.1~20重量%( (酸化セリウム/酸化セリウム+水)×100)、好ましくは1~5重量%になるように、水等の水性媒体中に懸濁させて水性懸濁液として使用される。懸濁液中の酸化セリウム粉末の分散性、安定性を保持するために、水性懸濁液中に、水溶性有機高分子、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を添加することもできる。たとえば、ポリビニルアルコール、アクリル酸重合体およびそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体およびそのアンモニウム塩等の水溶性有機高分子類、オレイン酸アンモニウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等の陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等の非イオン性界面活性剤等がある。

【0019】上記水性懸濁液は滅菌処理した水を使用しても、ある場合には、懸濁液を長期間保存しておくに菌が増殖し、不具合が生ずる。本発明では、水に酸化セリウム粉末を懸濁させた後に滅菌処理することにより、菌の増殖を防ぐことができ、長期間保存しても不具合が生じることを防ぐことができることを見出した。滅菌処理の方法としては、紫外線照射、好ましくは40~100℃、特に好ましくは60~80℃の高温加熱処理が適切である。

【0020】上記特性を有する本発明の酸化セリウム粉末の製造方法としては、種々の方法が採用される。例えば、小粒径の酸化セリウムの製造方法としては、硝酸第2セリウムアンモニウム水溶液にNaOH等のアルカリを加えて水酸化セリウムゲルをつくり、汙過、洗浄、焼成して酸化セリウム粉末にする方法も使用される。しかし、この場合は、ゲルの汉過に手間がかかったり、用いたアルカリの除去が容易でない。

【0021】本発明者は、予め高純度の炭酸セリウムを製造し、これを湿式粉碎し、乾燥、焼成することが工業的に有利であることを見出した。高純度の炭酸セリウムの純度は99%以上、好ましくは99.95%以上が望ましい。湿式粉碎の方法については特に限定はないが、粉碎装置等からの金属の汚染をさけるため、接液部にZrO<sub>2</sub>を用いた湿式媒体用攪拌ミル等が望ましい。乾燥は、好ましくは、100～130℃で4～10時間行われる。焼成温度は、生成する酸化セリウムの結晶子径を制御するため、好ましくは、600℃～800℃、特に650～750℃が適切である。湿式粉碎の媒体に水を用いた場合は、乾燥時に凝集が起こりやすいので、場合によりアルコール（好ましくはメタノール）などの非水溶媒に置換した後、乾燥するか、アルコール（好ましくはメタノール）などの非水溶媒中で湿式粉碎する方法をとっても良い。焼成後の粉末中に大粒径のものが含まれる場合には、解砕または粉碎工程をとりいれても良い。さらに、分級を行っても良いが、その場合には湿式分級が望ましい。形式としては水簸や機械的分級が使用される。

【0022】本発明の研磨剤は、特開平5-326469号公報（US5597341）や特開平7-173456号公報（US5468682）に示されるように、半導体装置の製造工程で、半導体基板上に設けられた絶縁膜を研磨して、その一部を取り除くために使用される。本発明の研磨剤を用いて絶縁膜を研磨する方法は、既知の手段および装置が使用され、絶縁膜の数百nm～数千nmが除去される。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、これらに限定されるものではない。

＜実施例1＞高純度炭酸セリウム（CeO<sub>2</sub>換算純度99.95%。以下同じ）を、水に懸濁させて湿式媒体用攪拌ミルにより粉碎し、乾燥後、電気炉中700℃で4

時間焼成した。これを解砕して、酸化セリウム粉末を得た（結晶子径370Å、比表面積20.3m<sup>2</sup>/g）。得られたそれぞれの粒度の酸化セリウム粉末を1重量%になるように水に懸濁させ、研磨液を得た。研磨試験は、シリコン基板表面に酸化シリコン膜を厚さ1μmで形成した6インチのウエハーを、研磨クロスを用いて、100rpm、圧力30kPaで研磨することにより行った。試験結果を表1に示す。なお、研磨速度はいずれの場合も十分に満足できるものであった。

【0024】

【表1】

Run. No.	重量平均粒径 (μm)	傷の数*
1	0.51	90
2	0.40	60
3	0.35	5
4	0.33	3
5	0.28	1
6	0.20	1
7	0.18	1

\*ウエハー 10cm<sup>2</sup> 当りの個数

（微分干渉型顕微鏡観察）

【0025】酸化セリウムの粒子径は重量平均粒径（日機株式会社製マイクロトラックHRAX-100による粒度分布測定による。以下同じ）で評価した。

＜実施例2＞研磨剤である酸化セリウム粉末を異なる焼成温度で製造し、次に絶縁膜の研磨試験を行った。高純度炭酸セリウムを水に懸濁させて湿式媒体用攪拌ミルにより粉碎し、乾燥後、電気炉中850℃、800℃および700℃でそれぞれ4時間焼成した。これを解砕して、それぞれ重量平均粒径0.28μmの酸化セリウム粉末を得た。それぞれ1重量%になるように水に懸濁させ、研磨液として使用した。研磨試験は上記試験1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

Run. No.	焼成温度 (°C)	結晶子径 (Å)	比表面積 (m <sup>2</sup> / g)	傷の数*
1	850	720	8.5	30
2	800	586	10.5	8
3	700	370	20.2	1
*ウエハー10cm <sup>2</sup> 当りの個数 (微分干渉型顕微鏡観察)				

【0027】＜実施例3＞Na含有量の異なる高純度炭酸セリウムを用いて酸化セリウム粉末を製造し、研磨試験を行った。Na含有量の異なる高純度炭酸セリウムを、水に懸濁して湿式媒体用攪拌ミルにより粉碎、乾燥後、電気炉中700℃で4時間焼成した。これを解砕して、重量平均粒径0.28μm (結晶子径370Å、比表面積20.3m<sup>2</sup> / g) の酸化セリウム粉末を得

た。それぞれを1重量%になるように水に懸濁させ、研磨液として使用した。研磨試験は上記試験1と同様に行った。研磨後洗浄したウエハーに残存したNa量測定結果を表3に示す。

【0028】

【表3】

Run. No.	炭酸セリウム 原料種	酸化セリウム Na(ppm) 含量	研磨、洗浄後のNa (×10 <sup>10</sup> Atoms/cm <sup>3</sup> )
1	A	50	10
2	B	30	5
3	C	10	2
4	D	5	1

【0029】＜実施例4＞表1に示されたRun. No. 2に記した酸化セリウム粉末を10重量%になるように水に懸濁させた。水はあらかじめイオン交換樹脂等で処理し、紫外線照射により滅菌処理した後、1および0.1μmのポアサイズを持つカートリッジフィルターを通過させたものを使用した。懸濁液を調整後、10リットルのポリエチレン製容器にいれ、室温放置(A)、

調整後60℃、1時間の加熱処理後室温放置(B)、また調整後1日室温放置後、60℃で1時間加熱処理し室温放置(C)の生菌残存試験を行った。生菌数の観察データを表4に示す。

【0030】(以下余白)

【表4】

サンプル	A 室温放置	B 加熱処理後 室温放置	C 1日室温放置後 加熱処理、 室温放置
経過日数	生菌数*	生菌数*	生菌数*
初 日	10	0	0
1日後	10	0	0
3日後	250	0	0
7日後	380	0	0
14日後	470	0	0
30日後	2000	0	0
生菌数 個/ml			

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、研磨された半導体ウエ

ハーの絶縁膜表面の傷を少なく、かつ、研磨速度も十分大きい酸化セリウムを含む半導体用研磨剤が提供される。また、本発明によれば、研磨された半導体ウエハーの絶縁膜に残存するナトリウムの量を減少させることが

でき、長期に保存しても微生物の増殖がない半導体用研磨剤である酸化セリウム水性懸濁液を得ることができる。